

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Jordan And Hamburg
101809, 222
F-8169

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 5 日
Date of Application:

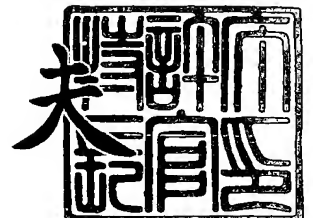
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 8 3 5 5 3
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 8 3 5 5 3]

出 願 人 日 本 ペ イ ン ト 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 4 年 4 月 1 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 3 0 9 3 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 02-00064

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B05D 3/10

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 1 9 番 1 7 号 日本ペイント株式会社内

 【氏名】 井上 強

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 1 9 番 1 7 号 日本ペイント株式会社内

 【氏名】 林 泰弘

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 1 9 番 1 7 号 日本ペイント株式会社内

 【氏名】 村本 壽市

【特許出願人】

 【識別番号】 000230054

 【氏名又は名称】 日本ペイント株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100086586

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 安富 康男

【選任した代理人】

 【識別番号】 100120019

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 八木 敏安

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033891

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0116684

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 内部架橋した微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルション、カチオン電着塗料組成物及び塗装物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 カチオン性基を有するエポキシ樹脂 (A)、ブロックイソシアネート (B 1) 及び／又はメラミン樹脂 (B 2)、並びに、粒子径 0.01～0.2 μm の内部架橋した微小樹脂粒子 (C) からなる内部架橋した微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルションであって、

前記内部架橋した微小樹脂粒子 (C) は、油相中に分散しているものであることを特徴とする内部架橋した微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルション。

【請求項 2】 エポキシ樹脂 (A) は、カチオン性基の 20～150 モル%が酸により中和されている請求項 1 記載の内部架橋した微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルション。

【請求項 3】 内部架橋した微小樹脂粒子 (C) は、エポキシ樹脂 (A) に対して、1～100 質量%含まれるものである請求項 1 又は 2 記載の内部架橋した微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルション。

【請求項 4】 ブロックイソシアネート (B 1) 及び／又はメラミン樹脂 (B 2) は、エポキシ樹脂 (A) に対して、10～50 質量%含まれるものである請求項 1、2 又は 3 記載の内部架橋した微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルション。

【請求項 5】 内部架橋した微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルションは、エマルション粒子径が 0.02～0.3 μm である請求項 1、2、3 又は 4 記載の内部架橋した微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルション。

【請求項 6】 少なくとも請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の内部架橋した微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルション、及び、顔料分散ペーストからなることを特徴とするカチオン電着塗料組成物。

【請求項 7】 請求項 6 記載のカチオン電着塗料組成物を電着塗装することにより得られることを特徴とする塗装物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルション、カチオン電着塗料組成物及び塗装物に関する。

【0002】**【従来の技術】**

カチオン電着塗料は、形状を選ばない塗装作業性、その安全性のため、防食性機能を有する下塗り塗料として広く使用されており、なかでも、被塗物自体を陰極として通電するカチオン電着塗料は、被塗物からの金属イオンの溶出がないことからアニオン電着塗料に代わって普及しつつある。

【0003】

カチオン電着塗料は、それ自体防錆性に優れたものであることから、特に自動車の塗装系のように高防錆性、高外観、耐チップング性が要求される分野において広く用いられているが、被塗装物のエッジ部の塗装膜厚を厚くすることが困難であることから、エッジカバー性に劣り、エッジ部での防錆性に劣るという問題点があり、その改良が望まれている。

【0004】

被塗装物のエッジカバー性を向上させるために、粒子内の架橋反応により得られる内部架橋した微小樹脂粒子を添加することが検討されている。このような内部架橋した微小樹脂粒子の添加により、焼付け時の流動性を制御してエッジカバー性を高め、防錆性を向上させることができる。

【0005】

しかしながら、このような内部架橋した微小樹脂粒子を使用したカチオン電着塗料によって塗装を行った場合には、内部架橋した微小樹脂粒子が未硬化塗膜中に充分分散していない場合がある。このような場合には、エッジ部の防錆性が十分に改善されないことがある。また、内部架橋した微小樹脂粒子を含有させることにより、カチオン電着塗料の浴安定性、電着特性、塗膜の耐水性等を損なうこともあり、更に、得られる塗膜は、平滑性に劣るという問題点もあった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記現状に鑑み、安定性が高く、カチオン電着塗料として好適に用いることができる内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルション、及び、エッジ部での防錆性、塗膜の平滑性に優れ、油はじきを抑制する塗膜を得ることができ、浴安定性、電着特性、塗膜の耐水性等にも優れたカチオン電着塗料組成物を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、カチオン性基を有するエポキシ樹脂（A）、ブロックイソシアネート（B1）及び／又はメラミン樹脂（B2）、並びに、粒子径0.01～0.2 μ mの内部架橋した微小樹脂粒子（C）からなる内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルションであって、上記内部架橋した微小樹脂粒子（C）は、油相中に分散しているものであることを特徴とする内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルションである。

【0008】

上記エポキシ樹脂（A）は、カチオン性基の20～150モル％が酸により中和されていることが好ましい。

上記内部架橋した微小樹脂粒子（C）は、エポキシ樹脂（A）に対して、1～100質量％含まれるものであることが好ましい。

【0009】

上記ブロックイソシアネート（B1）及び／又はメラミン樹脂（B2）は、エポキシ樹脂（A）に対して、10～50質量％含まれるものであることが好ましい。

上記内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルションは、エマルション粒子径が0.02～0.3 μ mであることが好ましい。

【0010】

本発明は、上記内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルション、及び、顔料分散ペーストからなることを特徴とするカチオン電着塗料組成物である。

本発明はまた、上記カチオン電着塗料組成物を電着塗装することにより得られることを特徴とする塗装物でもある。

以下に、本発明を詳細に説明する。

【0011】

本発明の内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルションは、エポキシ樹脂（A）、ブロックイソシアネート（B1）及び／又はメラミン樹脂（B2）、並びに、内部架橋した微小樹脂粒子（C）からなるものであり、上記内部架橋した微小樹脂粒子（C）は、油相中に分散しているものである。これにより、上記内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルションは、カチオン電着塗料組成物として好適に使用することができるエマルションである。

【0012】

本発明の内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルションは、図1に示されたような構造を有するものである。すなわち、分散媒である水性媒体3中にエポキシ樹脂（A）、ブロックイソシアネート（B1）及び／又はメラミン樹脂（B2）、並びに、内部架橋した微小樹脂粒子（C）からなるエマルション粒子2が分散してなるものである。

【0013】

このような構造を有するO/W型エマルションをカチオン電着塗料組成物として使用した場合、カチオン電着塗装によって造膜された未硬化塗膜中に上記内部架橋した微小樹脂粒子（C）が高度に分散したものとなる。このため、硬化のために加熱、溶融した際の塗膜成分の流動性を制御することができ、これによって均一な硬化塗膜を得ることができ、特に、エッジ部の塗装不良を生じないという利点がある。また、これによって得られた塗膜は、平滑性に優れている。

【0014】

上記エポキシ樹脂（A）中のカチオン性基は、酸と反応して塩を形成する官能基であり、例えばアミノ基、スルフィド基、ホスフィン基等を挙げることができる。これらは、酸の存在化でカチオン化し、それぞれアンモニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基を形成する。上記カチオン性基は、アミノ基であることがより好ましい。

【0015】

上記エポキシ樹脂（A）は、カチオン性基がアミノ基である場合、アミン価が下

限 30、上限 120 の範囲内であることが好ましい。上記エポキシ樹脂 (A) のアミン価が 30 未満であると、アミン価が不足しているために樹脂が十分な水分散性を発現できず、そのため、エマルション形成が困難になるおそれがある。また、120 を超えると樹脂が高い水溶性を呈するためにエマルション形成には不利となるおそれがある。上記下限は、40 であることがより好ましく、上記上限は、80 であることが好ましい。

【0016】

上記エポキシ樹脂 (A) の数平均分子量は、下限 800、上限 3000 の範囲内であることが好ましい。上記エポキシ樹脂 (A) の数平均分子量が 800 未満の場合は、乳化させることが困難となるため、好ましくない。上記エポキシ樹脂 (A) の数平均分子量が 3000 を超える場合は、樹脂溶液の粘度制御が難しく合成が困難なばかりか、得られた樹脂の乳化分散等の操作上ハンドリングが困難となることがある。上記下限は、1000 であることがより好ましい。上記上限は、2000 であることがより好ましい。

【0017】

上記カチオン性基を樹脂中に導入する方法としては特に限定されず、例えば、エピビス型エポキシ樹脂あるいはノボラック型エポキシ樹脂のようなエポキシ基を有する樹脂中のエポキシ基を 1 級アミン、2 級アミン又は 3 級アミン酸塩等のアミン類と反応させる方法、アミノ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基等のカチオン性基を有するモノマーを使用して重合体を得る方法等を挙げることができる。

【0018】

上記エポキシ樹脂 (A) は、原料エポキシ樹脂分子内のエポキシ環を、1 級アミン、2 級アミン又は 3 級アミン酸塩等のアミン類との反応によって開環して製造することができる。上記原料エポキシ樹脂の例としては特に限定されず、詳細には、ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等の多環式フェノール化合物とエビクロルヒドリンとの反応生成物であるポリフェノールポリグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ジイソシアネート化合物、又は、ジイソシアネート化合物の NCO 基をメタノ

ール、エタノール等の低級アルコールでブロックして得られたビスウレタン化合物と、エピクロロヒドリンとの反応によって得られるオキサゾリドン環含有エポキシ樹脂等を挙げることができる。

【0019】

上記原料エポキシ樹脂は、2官能のポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ビスフェノール類、2塩基性カルボン酸等により鎖延長したものであってもよい。また、分子量又はアミン当量の調節、熱フロー性の改良等を目的として、一部のエポキシ環に対して2-エチルヘキサノール、ノニルフェノール、エチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテルのようなモノヒドロキシ化合物を付加したものであってもよい。

【0020】

上記原料エポキシ樹脂のエポキシ環を開環してアミノ基を導入するために使用することができるアミン類としては特に限定されず、例えば、ブチルアミン、オクチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、メチルブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、トリエチルアミン酸塩、N,N-ジメチルエタノールアミン酸塩等の1級、2級又は3級アミン酸塩等を挙げることができる。

【0021】

また、アミノエチルエタノールアミンメチルイソブチルケチミンのようなケチミンブロック1級アミノ基含有2級アミンも使用することができる。これらのアミン類は、全てのエポキシ環を開環させるために、エポキシ環に対して少なくとも当量で反応させる必要がある。上記エポキシ樹脂(A)を得るための反応は、有機溶剤を溶媒とした溶液中での反応によって行うことが好ましい。

【0022】

上記エポキシ樹脂(A)のカチオン性基は、その塩基性基が下限20モル%、上限150モル%の割合で酸によって中和されたものであることが好ましい。上記エポキシ樹脂(A)を中和する酸としては特に限定されず、例えば、ギ酸、酢酸、乳酸、プロピオン酸、ホウ酸、酪酸、ジメチロールプロピオン酸、塩酸、硫酸

、リン酸、N-アセチルグリシン、N-アセチル- β -アラニン等を挙げることができる。上記酸は、カチオン性基の下限20モル%、上限150モル%を中和させる割合で使用する事が好ましい。上記割合が20モル%未満である場合は、上記エポキシ樹脂(A)が水に充分分散せず、エマルションが形成されない場合がある。150モル%を超える割合で配合しても、分散性に差を生じない。上記下限は、30モル%であることがより好ましく、上記上限は、100モル%であることがより好ましい。

【0023】

上記ブロックイソシアネート(B1)は、2以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートのイソシアネート基をブロック剤で保護した化合物である。上記ポリイソシアネートとしては特に限定されず、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート(3量体を含む)、テトラメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)等の脂環族ポリイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート等を挙げることができる。

【0024】

上記ブロック剤としては特に限定されず、例えば、n-ブタノール、n-ヘキシルアルコール、2-エチルヘキサノール、ラウリルアルコール、フェノールカルビノール、メチルフェニルカルビノール等の一価のアルキル(又は芳香族)アルコール類；エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル等のセロソルブ類；フェノール、パラ-*t*-ブチルフェノール、クレゾール等のフェノール類；ジメチルケトオキシム、メチルエチルケトオキシム、メチルイソブチルケトオキシム、メチルアミルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシム等のオキシム類； ϵ -カプロラクタム、 γ -ブチロラクタムに代表されるラクタム類等を挙げることができる。オキシム類及びラクタム類のブロック剤は低温で解離するため、樹脂硬化性の観点からより好ましい。

【0025】

上記ブロック剤は単独又は複数種を使用するものであってもよい。ブロック化率は、内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルションの貯蔵安定性確保の観点から100%であることが好ましい。

【0026】

上記メラミン樹脂(B2)としては、特に限定されず、例えば、ジー、トリ、テトラ、ペンタ、ヘキサメチロールメラミン及びそれらのアルキルエーテル化物(アルキルはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル)等を挙げることができる。市販されている上記メラミン樹脂としては、例えば、アメリカンサイアナミド社製サイメル303、サイメル325、サイメル1156等を挙げることができる。

【0027】

上記内部架橋した微小樹脂粒子(C)は、架橋構造を有する樹脂からなる平均粒子径0.01~0.2 μ mの微小樹脂粒子である。上記内部架橋した微小樹脂粒子(C)としては、特に限定されず、例えば、エチレン性不飽和単量体を主体とする架橋構造を有する樹脂からなる微小樹脂粒子、内部架橋したウレタン樹脂からなる微小樹脂粒子、内部架橋したメラミン樹脂からなる微小樹脂粒子等を挙げることができる。

【0028】

上記エチレン性不飽和単量体を主体とする架橋構造を有する樹脂としては特に限定されず、例えば、架橋性単量体を必須成分とし、必要に応じてエチレン性不飽和単量体を含有する単量体組成物を、水性媒体中でサスペンション重合又は乳化重合させて調製した水分散体、上記水分散体を溶媒置換、共沸、遠心分離、乾燥等の方法により水を除去して得られる内部架橋した微小樹脂粒子、脂肪族炭化水素等の疎水性有機溶媒又はエステル、ケトン、アルコール等のうち親水性有機溶媒のようにモノマーは溶解するが重合体は溶解しない非水性有機溶媒中で架橋性単量体を必須成分とし、必要に応じてエチレン性不飽和単量体を含有する単量体組成物を共重合させて得られる内部架橋した微小樹脂粒子共重合体を分散するNAD法又は沈澱析出法等の方法によって得られる内部架橋した微小樹脂粒子等を挙げることができる。

【0029】

上記エチレン性不飽和単量体としては特に限定されず、例えば、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アルリル酸 n-ブチル、(メタ) アクリル酸イソブチル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル等のアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステル; スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、t-ブチルスチレン、エチレン、プロピレン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、(メタ) アクリル酸ジメチルアミノエチル等を挙げることができる。上記エチレン性不飽和単量体は単独で使用するものであっても、二種類以上を併用して使用するものであってもよい。

【0030】

上記架橋性単量体としては特に限定されず、例えば、分子内に 2 個以上のラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する単量体、相互に反応し得る基をそれぞれ担持する 2 種のエチレン性不飽和基含有単量体等を挙げることができる。

【0031】

上記内部架橋した微小樹脂粒子の製造に使用することができる分子内に 2 個以上のラジカル重合可能なエチレン性不飽和基を有する単量体としては特に限定されず、例えば、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールアリロキシジメタクリレート、1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルエタンジアクリレート、1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルエタントリアクリレート、1, 1, 1-

トリスヒドロキシメチルエタンジメタクリレート、1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルエタントリメタクリレート、1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルプロパンジアクリレート、1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルプロパントリアクリレート、1, 1-トリスヒドロキシメチルプロパンジメタクリレート、1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルプロパントリメタクリレート等の多価アルコールの重合性不飽和モノカルボン酸エステル；トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリルテレフタレート、ジアリルフタレート等の多塩基酸の重合性不飽和アルコールエステル；ジビニルベンゼン等の2個以上のビニル基で置換された芳香族化合物等を挙げることができる。

【0032】

上記相互に反応し得る基をそれぞれ担持する2種のエチレン性不飽和基を有する単量体に存在する相互に反応する官能基の組合せとしては特に限定されず、例えば、エポキシ基とカルボキシル基、アミン基とカルボニル基、エポキシ基とカルボン酸無水物基、アミン基とカルボン酸塩化物基、アルキレンイミン基とカルボニル基、オルガノアルコキシシラン基とカルボキシル基、ヒドロキシル基とイソシアネートグリシジルアクリレート基等の組合せを挙げることができる。なかでも、エポキシ基とカルボキシル基の組合せがより好ましい。

【0033】

上記エポキシ基とカルボキシル基の組合せによる2種のエチレン性不飽和基を有する単量体としては、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基含有エチレン性不飽和単量体と、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体の組合せ等を挙げることができる。

【0034】

上記内部架橋した微小樹脂粒子(C)は、エマルション中で安定な分散状態を保つために、アミノ基や第4級アンモニウム基のカチオン性基を担持することが好ましい。これを実現するには、エチレン性不飽和結合と塩基性基とを有する単量体、例えば、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ビニルピリジン類等を内部架橋した微小樹脂粒子合成に際して単量体混合物へ添加するか、又は、内部架橋した微小樹脂粒子の合成に際し、例えば、2, 2'-アゾビス(2-メチ

ルプロピオナミジン) ジーハイドロクロライド (商品名: V-50、和光純薬工業社製) のようなカチオン性末端を与える開始剤を用いて単量体混合物を重合する方法がある。

【0035】

上記内部架橋した微小樹脂粒子 (C) を構成するポリマー自体が低極性である場合、内部架橋した微小樹脂粒子 (C) の合成時適当な乳化剤、特に両性イオン基を有するオリゴソープ、ポリソープ又は反応性乳化剤を使用し、内部架橋した微小樹脂粒子を安定に分散させ、エマルションとして本発明の内部架橋した微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルションの製造において使用することもできる。上記両性イオン基を持つ乳化剤は、特開昭 56-24461 号公報、特開昭 57-21927 号公報、特開昭 57-50522 号公報等に開示されている。

【0036】

また、上記乳化剤としてカチオン性樹脂乳化剤を使用することもできる。上記カチオン性樹脂乳化剤は、上記内部架橋した微小樹脂粒子 (C) を乳化することができるカチオン性樹脂からなる乳化剤であり、例えば、前記カチオン性基を有するエポキシ樹脂 (A) を用いることができる。

【0037】

上記エチレン性不飽和単量体を主体とする架橋構造を有する樹脂からなる内部架橋した微小樹脂粒子は、上記単官能エチレン性不飽和単量体及び架橋性単量体の溶液重合又は塊状重合等によって得られた重合体を粉碎し、 $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$ に分級して得ることもできる。

【0038】

上記内部架橋したウレタン樹脂からなる微小樹脂粒子は、ポリイソシアネート成分と末端に水酸基を有するジオール及びカルボキシル基を有するジオール若しくはトリオールを有する活性水素含有成分とを反応させることにより形成されたカルボン酸塩を側鎖に有するイソシアネート末端基含有ポリウレタンプレポリマーを、続いて活性水素含有連鎖延長剤と反応させることにより得られるポリウレタンポリマーからなる微小樹脂粒子である。

【0039】

上記プレポリマーに使用するポリイソシアネート成分は、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；1-シクロヘキサンジイソシアネート、1-イソシアネート-3-イソシアネートメチル-3, 5-トリメチルシクロヘキサン（イソホロンジイソシアネート）、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート；等を挙げることができる。上記ポリイソシアネート成分は、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートがより好ましい。

【0040】

上記末端に水酸基を有するジオールは特に限定されず、例えば、分子量100～5000のポリエーテルジオール、ポリエステルジオール又はポリカーボネートジオール等を挙げることができる。上記末端に水酸基を有するジオールとしては特に限定されず、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリブチレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリネオペンチルアジペート、ポリカプロラクトンジオール、ポリ-3-メチルパレロラクトンジオール、ポリヘキサメチレンカーボネート等を挙げることができる。

【0041】

上記カルボキシル基を含有するジオールとしては特に限定されず、例えば、ジメチロール酢酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸等を挙げることができる。なかでも、ジメチロールプロピオン酸が好ましい。

【0042】

上記トリオールとしては特に限定されず、例えば、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリンポリカプロラクトントリオール等が挙げられる。トリオールを使用することによって、ウレタン樹脂粒子の内部が架橋構造をとる。

【0043】

上記内部架橋したメラミン樹脂からなる粒子としては特に限定されず、例えば、メラミン樹脂とポリオールを乳化剤の存在下で水中に分散させた後、粒子内でポリオールとメラミン樹脂の架橋反応を行うことによって得られる内部架橋したメラミン樹脂粒子等を挙げることができる。

【0044】

上記メラミン樹脂としては、特に限定されず、例えば、上述のメラミン樹脂を使用することができる。上記ポリオールとしては特に限定されず、例えば、分子量500～3000のトリオール、テトロール等を挙げることができる。上記ポリオールは、ポリプロピレンエーテルトリオール、ポリエチレンエーテルトリオールがより好ましい。

【0045】

上記内部架橋した微小樹脂粒子(C)は、口過、スプレー乾燥、凍結乾燥等の方法で内部架橋した微小樹脂粒子を単離し、そのまま若しくはミル等を用いて適当な粒径に粉碎して粉体の状態で用いるものであっても、得られた水分散体をそのまま、又は、溶媒置換により媒体を置換して使用するものであってもよい。

【0046】

上記内部架橋した微小樹脂粒子(C)は、平均粒子径が、下限0.01 μ m、上限0.2 μ mの範囲内である。平均粒子径が0.01 μ m未満であると、微小でありすぎるため、取り扱い性が悪く、二次凝集しやすい。平均粒子径が0.2 μ mを超えると、粒子径が粗く分散が困難になる。また、塗膜平滑性が損なわれる。上記下限は、0.02 μ mであることがより好ましく、上記上限は、0.1 μ mであることがより好ましい。

【0047】

上記内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルションは、上記(A)～(C)の成分の他に、更に、疎水性樹脂(H)を含有するものであってもよい。上記疎水性樹脂(H)は、上記エマルション粒子中の油相成分中に溶解していることが好ましい。

【0048】

上記疎水性樹脂(H)としては特に限定されず、ポリエステル樹脂、エポキシ樹

脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、ポリオレフィン樹脂等の任意の疎水性樹脂を使用することができる。なお、疎水性樹脂（H）には、上記ブロックイソシアネート（B1）、上記メラミン樹脂（B2）は含まれない。このような疎水性樹脂（H）としてより具体的には、例えば、フロー剤等を挙げることができる。

【0049】

上記フロー剤としては特に限定されず、例えば、疎水性ポリエステル樹脂等を挙げることができる。

上記疎水性ポリエステル樹脂は、ポリオールとポリカルボン酸又は酸無水物とのポリエステル化によって得ることができる。上記ポリオールとしては特に限定されず、例えば、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパンの二量体等のテトラオール；トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール等のトリオール；1, 9-ノナンジオール、2-メチル-1, 8-オクタジオール、ネオペンチルグリコール、ヒドロキシピバリックネオペンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-プロピレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、水添ビスフェノールA、カプロラクトンジオール、ビスヒドロキシエチルタウリン、ダイマー酸の還元体等のジオール類等を挙げることができる。

【0050】

また特に、上記ポリオールとして、重合度が5～50の共役アルカジエンジオール単独、その水素添加物単独、又はこれらの混合物を用いることにより、本発明の特徴が顕著に発揮される。これらのジオールは、重合度5～50の共役アルカジエンオリゴマー又はポリマーから誘導される。その分子量は、1000～4000、特に1500～3000の範囲であることが好ましい。具体的には、例えば、1, 4-ポリイソプレンジオール、1, 4-及び1, 2-ポリブタジエンジオール、これらの水素添加物が好ましい。これらは、市販品として入手可能であり、エポール（商品名）（水素化ポリイソプレンジオール、分子量1860、平均重合度26、出光石油化学社製）、PIP（商品名）（ポリイソプレンジオー

ル、分子量 2200、平均重合度 34、出光石油化学社製）、ポリテール HA（商品名）（水素化ポリブタジエンジオール、分子量 2200、平均重合度 39、三菱化成工業社製）、ポリテール H（商品名）（水素化ポリブタジエンジオール、分子量 2350、平均重合度 42、三菱化成工業社製）、R-45HT（商品名）（ポリブタジエンジオール、分子量 2270、平均重合度 42、出光石油化学社製）等を例示することができる。

【0051】

上記ポリカルボン酸としては特に限定されず、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、アジピン酸、トリメリット酸、アゼライン酸、セバシン酸、スクシン酸、シクロヘキサジカルボン酸、マレイン酸、ダイマー酸等を挙げることができる。上記酸無水物としては特に限定されず、例えば、上記ポリカルボン酸の酸無水物等を挙げることができる。

【0052】

上記疎水性ポリエステル樹脂は、数平均分子量が、下限 500、上限 10000 の範囲内のものであることが好ましい。数平均分子量が 500 未満であると、塗膜の硬度、耐水性が低下し、10000 を超えると、塗膜の平滑性が低下する。上記下限は、800 であることがより好ましく、1000 であることが更に好ましい。上記上限は、8000 であることがより好ましく、6000 であることが更に好ましい。

【0053】

上記疎水性ポリエステル樹脂は、酸価が 15 mg KOH/g 未満のものであることが好ましい。酸価が 15 mg KOH/g 以上であると、塗膜の耐水性が低下する。より好ましくは、10 mg KOH/g 未満であり、更に好ましくは、8 mg KOH/g 未満である。

上記疎水性ポリエステル樹脂は、塗膜に柔軟性、可撓性を付与することができる。また、疎水性樹脂であることから、作業性、特にワキ性を向上することができる。

【0054】

本発明の微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルションは、上記成分の他に、必要に応

じてその他の任意成分を含有するものであってもよい。上記任意成分としては、有機溶媒、界面活性剤、硬化触媒等を挙げることができる。

【0055】

本発明の微小樹脂粒子含有O/W型エマルションにおいて、(A)～(C)及び(H)の各成分の含有する割合は、最終的に得ようとするエマルションの組成に応じて、適宜設定することができる。得られた微小樹脂粒子含有O/W型エマルションをカチオン電着塗料組成物に使用する場合は、一般的に、エポキシ樹脂(A)を基準として、内部架橋した微小樹脂粒子(C)を下限1質量%、上限100質量%の範囲内で使用することが好ましい。内部架橋した微小樹脂粒子(C)が1質量%未満であると、塗膜の粘性を制御するという効果が十分に発現しない場合がある。更に、100質量%を超えると、塗膜外観の不良を招くという問題が生じるおそれがある。

【0056】

上記ブロックイソシアネート(B1)及び／又は上記メラミン樹脂(B2)の合計含有量は、エポキシ樹脂(A)を基準として、下限10質量%、上限50質量%の範囲内であることが好ましい。10質量%未満であると、塗膜の硬化不足を招くおそれがある。50質量%を超えると、硬化膜が脆くなる等物性低下を招くおそれがある。

【0057】

また、カチオン電着塗料組成物において、疎水性樹脂(H)を使用する場合、一般的に、エポキシ樹脂(A)を基準として、疎水性樹脂(H)を下限1質量%、上限50質量%の範囲内で使用することが好ましい。疎水性樹脂(H)が1質量%未満であると、疎水性樹脂(H)を配合することによる効果が十分に発現しない場合がある。更に、50質量%を超えると、強度、防錆性等の性能低下を招くという問題が生じるおそれがある。

【0058】

本発明の内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルションを製造する第1の方法においては、まず上記(A)～(C)及び必要に応じて使用する(H)の成分によって構成されるW/O型エマルション(Y)を製造する。上記W/O型エ

マルション (Y) は、図 3 (上側に示した図) に示される模式図で表わされるものである。上記 W/O 型エマルション (Y) を製造する方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、図 5 に示した方法及び図 6 に示した方法等を挙げることができる。

【0059】

図 5 に示した方法は、エポキシ樹脂 (A)、及び、ブロックイソシアネート (B1) 及び/又はメラミン樹脂 (B2) と、上記エポキシ樹脂 (A) のカチオン性基の 20~150% を中和する酸とを混合しエポキシ樹脂 (A) を中和する工程 (1-1)、並びに、上記工程 (1-1) により得られた中和されたエポキシ樹脂 (A)、及び、ブロックイソシアネート (B1) 及び/又はメラミン樹脂 (B2) と、内部架橋した微小樹脂粒子 (C) の水分散体 (W) とを混合し、W/O 型エマルション (Y) を形成する工程 (1-2) からなる方法である。

【0060】

上記方法においては、まず、エポキシ樹脂 (A) 並びにブロックイソシアネート (B1) 及び/又はメラミン樹脂 (B2) との混合物に、通常の方法によって酸を加えることによりエポキシ樹脂 (A) のカチオン性基を中和する [工程 (1-1)]。上記工程 (1-1) に際しては、少量の水性媒体を使用して、W/O 型エマルションとしてもよい。

【0061】

目的とする内部架橋した微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルションが疎水性樹脂 (H) を含有するものである場合、上記工程 (1-1) において、疎水性樹脂 (H) を混合することが好ましい。上記工程 (1-1) において混合することによって、油相中に疎水性樹脂 (H) が存在することになる。

【0062】

次いで、上記工程 (1-1) によって得られた中和されたエポキシ樹脂 (A) 並びにブロックイソシアネート (B1) 及び/又はメラミン樹脂 (B2) に対して内部架橋した微小樹脂粒子 (C) の水分散体 (W) とを混合することによって、W/O 型エマルション (Y) を調製する。

【0063】

図6に示した方法は、平均粒子径 $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$ の内部架橋した微小樹脂粒子(C)の水分散体(W)と、エポキシ樹脂(A)のカチオン性基の20~150%を中和する酸とを混合し、分散体(V)を形成する工程(2-1)、並びに、上記工程(2-1)により得られた水分散体(V)と、上記エポキシ樹脂(A)、及び、上記ブロックイソシアネート(B1)及び/又は上記メラミン樹脂(B2)とを混合し、W/O型エマルション(Y)を形成する工程(2-2)からなる方法である。

【0064】

上記工程(2-1)においては、上記内部架橋した微小樹脂粒子(C)の水分散体(W)に所定量の酸を加えることによって、分散体(V)を形成する。

次いで、上記分散体(V)と上記エポキシ樹脂(A)並びに上記ブロックイソシアネート(B1)及び/又は上記メラミン樹脂(B2)とを混合することによって、W/O型エマルション(Y)を調製する[工程(2-2)]。上記工程によって、上記エポキシ樹脂(A)並びに上記ブロックイソシアネート(B1)及び/又は上記メラミン樹脂(B2)を含む油相は、分散媒となり、分散体(V)中の水及びこれに溶解する成分がエマルション粒子となる。この際、内部架橋した微小樹脂粒子(C)は、水性媒体からなるエマルション粒子中に分散するのではなく、エポキシ樹脂(A)並びにブロックイソシアネート(B1)及び/又はメラミン樹脂(B2)からなる油相中に分散する。

【0065】

目的とする内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルションが疎水性樹脂(H)を含有するものである場合、上記工程(2-2)において、疎水性樹脂(H)を混合することが好ましい。上記工程(2-2)において混合することによって、油相中に疎水性樹脂(H)が存在することになる。

【0066】

本発明の内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルションは、上記方法によって得られたW/O型エマルション(Y)に対して、水性媒体を添加して相転換させることによって得ることができる(第1の方法)。第1の方法の概略を図3に記載した。使用する水性媒体は、水を主体とするものであり、必要に応じて、

アルコール、セロソルブ等の親水性溶媒を含有するものであってもよい。

【0067】

上記水性媒体を添加して相転換させる際には、上記W/O型エマルション (Y) 100質量部 (エマルション全量) に対して、下限40質量%、上限500質量%の範囲内の水性媒体を加えることが好ましい。水性媒体が40質量%未満である場合は、相転換が生じない場合があるため好ましくない。500質量%を超える場合は、エマルション中の樹脂固形分濃度が低下しすぎるため、製造効率上好ましくない。上記水性媒体の添加は、W/O型エマルション (Y) を攪拌しながら、水性媒体を徐々に添加する方法によって行うことが好ましい。

【0068】

本発明の上記内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルションを製造する第2の方法の概略を、図4に記載した。上記第2の方法は、上記(A)～(C)及び必要に応じて使用する(H)の成分を混合することによって油性分散液(X)を調製し、上記油性分散液(X)に水性媒体を添加して乳化することによって、目的とする微小樹脂粒子含有O/W型エマルションを製造する方法である。

【0069】

上述した第1の方法は、使用する内部架橋した微小樹脂粒子(C)が水性分散体を成す場合に好適に使用することができる方法であり、上述した第2の方法は、使用する内部架橋した微小樹脂粒子(C)が油性分散体を成す場合に好適に使用することができる方法である。また、内部架橋した微小樹脂粒子(C)が粉体である場合は、第2の方法による。

【0070】

上記方法によって製造した内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルションは、粒径分布を測定することによって、図1に示した構造を有することが確認された。すなわち、図2に示したような形態の内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルションの場合は、粒径分布を測定すると、内部架橋した微小樹脂粒子(C)に由来するピークと、樹脂エマルション粒子に由来するピークとの2つのピークが表れる。しかし、本発明の内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルションは、粒径分布を測定した場合、単一のピークのみが見られる。この点か

ら、本発明の内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルションは、図1で表わされる構造を有することが明らかである。

【0071】

上記粒径分布を行った場合、本発明の内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルションは、粒径分布によって得られる平均粒子径が、下限 $0.02\mu\text{m}$ 、上限 $0.3\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

【0072】

本発明のカチオン電着塗料組成物は、少なくとも上記内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルション、及び、顔料分散ペーストからなるものである。顔料をカチオン電着塗料組成物の成分として用いる場合、一般に顔料を予め高濃度で水性媒体に分散させてペースト状にする。顔料は粉体状であるため、カチオン電着塗料組成物で用いる低濃度均一状態に、一工程で分散させるのは困難だからである。本明細書では、このようなペーストを顔料分散ペーストという。

【0073】

上記顔料分散ペーストは、顔料及び顔料分散剤からなるものである。上記顔料としては特に限定されず、例えば、チタンホワイト、カーボンブラック及びベンガラのような着色顔料；カオリン、タルク、ケイ酸アルミニウム、炭酸カルシウム、マイカ、クレー及びシリカのような体質顔料；リン酸亜鉛、リン酸鉄、リン酸アルミニウム、リン酸カルシウム、亜リン酸亜鉛、シアン化亜鉛、酸化亜鉛、トリポリリン酸アルミニウム、モリブデン酸亜鉛、モリブデン酸アルミニウム、モリブデン酸カルシウム及びリンモリブデン酸アルミニウムのような防錆顔料等を挙げることができる。

【0074】

上記顔料分散樹脂としては特に限定されず、例えば、カチオン性又はノニオン性の低分子量界面活性剤や4級アンモニウム基及び／又は3級スルホニウム基を有する変性エポキシ樹脂等のようなカチオン性重合体等を使用することができる。

【0075】

これらの成分を混合した後、混合物を顔料が所定の均一な粒径となるまで分散させて顔料分散ペーストを得る。分散には通常分散装置を用いる。例えば、ボール

ミルやサンドグラインドミル等を用いる。顔料分散ペーストに含まれる顔料の粒径は、 $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0076】

上記顔料分散ペーストをカチオン電着塗料組成物に配合する場合、顔料は、上記カチオン電着塗料組成物中において、全顔料重量 P に対する全ビヒクル成分の重量 V の比率 P/V で表わすと、 $1/10 \sim 1/2$ の範囲であることが好ましい。ここで顔料以外の全ビヒクル成分とは、顔料以外の塗料を構成する全固形成分（互いに不相溶な主樹脂成分、それぞれの硬化剤及び顔料分散樹脂等）を意味する。上記 P/V が $1/10$ 未満では、顔料不足により塗膜に対する光線及び水分等の腐食要因の遮断性が過度に低下し、実用レベルでの耐候性や耐食性を発現できないことがある。また、 P/V が $1/2$ を超えると、顔料過多により硬化時の粘性増大を招き、フロー性が低下して塗膜外観が低下することがある。

【0077】

本発明のカチオン電着塗料組成物には、必要に応じて内部架橋した微小樹脂粒子（C）を含まない樹脂エマルジョンを含んでいても良い。更に本発明のカチオン電着塗料組成物には、上記成分の他に必要に応じカチオン電着塗料組成物に通常含有させる成分を通常使用する量添加することができる。上記成分としては、例えば、粘度調節剤、界面活性剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等を挙げることができる。

【0078】

本発明のカチオン電着塗料組成物を用いた電着塗装は、塗料溶温 $20 \sim 40^\circ\text{C}$ 、印加電圧 $50 \sim 500\text{V}$ 、通電時間は被塗物が塗料溶中に完全に浸漬している状態で $30\text{秒} \sim 10\text{分}$ 等従来から常用されている条件で行われる。得られるカチオン電着塗膜の厚さは、焼付塗膜として、下限 $5\mu\text{m}$ 、上限 $50\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。上記下限は、 $10\mu\text{m}$ であることが好ましく、上記上限は、 $35\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0079】

本発明におけるカチオン電着塗膜の焼付けは被塗物温度で、下限 100°C 、上限 200°C の範囲内で行うことが好ましい。上記下限は、好ましくは 110°C であ

り、上記上限は好ましくは180℃である。焼付け時間は、通常5分～50分間である。本発明のカチオン電着塗料組成物を適用することができる金属素材としては、特に限定されず、例えば、鉄、銅、亜鉛メッキ材、アルミ及びそれらの合金等を挙げることができる。また、カチオン電着塗料組成物による塗装前に化成処理されたものでよい。

【0080】

本発明の塗装物は、上記方法によって上記カチオン電着塗料組成物を塗装することによって得られたものであり、エッジ部の防錆性、塗膜の平滑性及び油はじき性に優れた性質を有するものである。

【0081】

【実施例】

以下本発明について実施例を掲げて更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。また実施例中、「部」は特に断りのない限り「質量部」を意味する。

【0082】

製造例1 カチオン性基を有する樹脂1の製造

攪拌機、冷却管、窒素導入管、温度計及び滴下漏斗を装備した反応容器に、2，4-／2，6-トリレンジイソシアネート（質量比＝8／2）21.8部、メチルイソブチルケトン（以下MIBKという）88.7部及びジブチル錫ジラウレート0.01部を加えた。ここに室温でメタノール24.4部を添加したところ、発熱により系内の温度は60℃まで昇温した。その後30分間反応を継続した後に、4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート132.3部、エチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル29.1部を1時間かけて滴下した。更に反応混合物に、ビスフェノールA-プロピレンオキシド5モル付加体82.0部を添加した。反応は、主に60～65℃の範囲で行い、IRスペクトルを測定しながらイソシアネート基が消失するまで継続した。

【0083】

次に、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとから合成したエポキシ当量188のエポキシ樹脂940.0部を加え、125℃まで昇温した。その後、更にベ

ンジルジメチルアミン 2.03 部を加え、エポキシ当量 284 になるまで、副生するメタノールをデカンターを用いて留去しながら 130℃で反応させた。続いてビスフェノール A 262.0 部及び 2-エチルヘキサン酸 76.9 部を加えて 130℃で反応させたところエポキシ当量は 1070 となった。その後、反応混合物を冷却し、ジブチルアミン 27.7 部、N-メチルエタノールアミン 65.3 部及びアミノエチルエタノールアミンのケチミン化物（79 質量% MIBK 溶液）93.6 部を加え、110℃で 2 時間反応させた。その後、MIBK で不揮発分 86% になるまで希釈し、オキサゾリドン環を含有したアミン化エポキシ樹脂 1 を得た。得られた樹脂 1 のアミン価は、107 mg KOH/g、数平均分子量は 2400 であった。

【0084】

製造例 2 カチオン性基を有する樹脂 2 の製造

攪拌機、冷却管、窒素導入管、温度計及び滴下漏斗を装備した反応容器に、2,4-トリレンジイソシアネート（質量比=8/2）43.6 部、メチルイソブチルケトン（以下 MIBK という）22.5 部及びジブチル錫ジラウレート 0.07 部を加えた。ここに室温でメタノール 19.3 部を添加したところ、発熱により系内の温度は 60℃まで昇温した。反応は、主に 60~65℃の範囲で行い、IR スペクトルを測定しながらイソシアネート基が消失するまで続けた。

【0085】

次に、ビスフェノール A とエピクロルヒドリンとから合成したエポキシ当量 188 のエポキシ樹脂 515.1 部を加え、125℃まで昇温した。その後、更にベンジルジメチルアミン 0.68 部を加え、エポキシ当量 249 になるまで、副生するメタノールをデカンターを用いて留去しながら 130℃で反応させた。続いてビスフェノール A 141.4 部及び 2-エチルヘキサン酸 57.6 部を加えて 130℃で反応させたところエポキシ当量は 1260 となった。その後、反応混合物を冷却し、N-メチルエタノールアミン 34.3 部及びアミノエチルエタノールアミンのケチミン化物（79 質量% MIBK 溶液）41.0 部を加え、110℃で 2 時間反応させた。その後、MIBK で不揮発分 80% になるまで希釈し

、オキサゾリドン環を含有したアミン化エポキシ樹脂 2 を得た。得られた樹脂 2 のアミン価は、94 mg KOH/g、数平均分子量は 1800 であった。

【0086】

製造例 3 内部架橋した微小樹脂粒子 1 の製造

攪拌機、冷却管、窒素導入管、温度計及び滴下漏斗を装備した反応容器に、製造例 2 で製造したオキサゾリドン環を有するアミン化エポキシ樹脂 2 を 3.6 部と氷酢酸 0.25 部及びイオン交換水 159.1 部とを加え、75℃で加熱攪拌した。ここに 2, 2'-アゾビス(2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン)) 0.6 部の酢酸 100% 中和水溶液を 5 分かけて滴下した。5 分間エージングした後、メチルメタクリレート 10 部を 5 分かけて滴下した。更に 5 分間エージングした後、上記エポキシ樹脂 10.7 部と氷酢酸 0.75 部及びイオン交換水 75.0 部とを混合した溶液に t-ブチルメタクリレート 55.0 部、4-ヒドロキシブチルアクリレート 5.0 部及びネオペンチルグリコールジメタクリレート 30.0 部からなる α , β -エチレン性不飽和モノマー混合物を加え攪拌して得られたプレエマルジョンを 40 分かけて滴下した。60 分間エージングした後、冷却し、内部架橋した微小樹脂粒子 1 の分散液を得た。得られた架橋樹脂粒子 1 の分散液の不揮発分は 30%、pH は 4.7、平均粒子径は 40 nm であった。

【0087】

製造例 4 顔料分散ペースト 1 の調製

攪拌機、冷却管、窒素導入管、温度計及び滴下漏斗を装備した反応容器にイソホロンジイソシアネート 222.0 部を加え、メチルイソブチルケトン 39.1 部で希釈した後、ジブチル錫ジラウレート 0.2 部を加えた。50℃に昇温後、2-エチルヘキシルアルコール 131.5 部を 2 時間かけて滴下した。適宜冷却を行い、反応温度を 50℃に維持することにより、固形分 90% のハーフブロック化イソシアネートを得た。

【0088】

次に別の反応容器にエポン 828 (シェル化学社製エポキシ樹脂、エポキシ当量 190) 351.6 部及びビスフェノール A 99.2 部を仕込み、窒素雰囲気下

130℃まで加熱した。ここに、ベンジルジメチルアミン1.41部を添加し、170℃で約1時間反応させることにより、エポキシ当量450のビスフェノールA型エポキシ樹脂を得た。反応溶液を140℃まで冷却した後、先に得られたハーフブロック化イソシアネート218.3部を加え、140℃に1時間保った。

【0089】

ここにジプロピレングリコールモノブチルエーテル172.3部を加えて希釈した後、反応溶液を100℃に冷却し、SHP-100（1-（2-ヒドロキシエチルチオ）-2-プロパノール、三洋化成社製）408.0部（固形分136.0部）、ジメチロールプロピオン酸134.0部及びイオン交換水144.0部を加え、70～75℃で酸価3.0以下になるまで反応させた。この反応により、3級スルホニウム化率70.6%のスルホニウム基変性エポキシ樹脂を得た。これをジプロピレングリコールモノブチルエーテル324.8部及びイオン交換水1204.8部で希釈し、樹脂固形分30%のスルホニウム基含有顔料分散用樹脂を得た。

【0090】

このようにして得られたスルホニウム基含有顔料分散用樹脂180部、MA-100（カーボンブラック、三菱化学社製）9部、硫酸バリウム8-30（堺化学工業社製）76部、KFボウセイPM-303W（リンモリブデン酸アルミニウム亜鉛系無機顔料、キクチカラー社製）15部、ジブチルスズオキサイド8部及びイオン交換水36部を混合し、サンドグラインドミルで粒度10μm以下まで粉砕して顔料分散ペースト1を調製した。

【0091】

製造例5 ブロックイソシアネート硬化剤1の製造

攪拌機、冷却管、窒素導入管、温度計及び滴下漏斗を装備した反応容器に、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート134.0部、MIBK27.7部及びジブチル錫ジラウレート0.2部を加え、80℃に加熱した。内容物を均一に溶解させた後、エチレングリコールモノブチルエーテル94.4部にε-カプロラクタム22.6部を溶解させた溶液を上記反応容器に80℃にて2時間かけて

滴下した。温度を100℃まで上げ、4時間加熱してIR分析によりイソシアネート基が消失するまで反応させた。次いで、メチルイソブチルケトン34.9部を加えてブロックイソシアネート硬化剤1を得た。

【0092】

製造例6 微小樹脂粒子含有O/W型エマルション1の製造

製造例1で得られたオキサゾリドン環を含有したアミン化エポキシ樹脂1及び製造例5で得られたブロックイソシアネート硬化剤1を固形分配合比75：25で均一に混合した後、エチレングリコールモノヘキシルエーテルを固形分に対して8.8%になる量を添加した。更に酢酸水を加えて中和率35.5%となるように中和・攪拌しW/O型エマルションを形成する。ここに製造例3で製造した架橋樹脂粒子1を固形分に対して10%になる量を添加した。次いで、イオン交換水をゆっくりと加えて希釈し、相転換させO/W型エマルションを形成する。固形分が36.0%となるよう、減圧下でMIBKを除去することにより、微小樹脂粒子含有エマルションを得た。得られた微小樹脂粒子含有O/W型エマルションの不揮発分は38.1%、pHは6.3、平均粒子径は85nmであった。前述のように粒子分布を測定すると単一のピークしか見られなかった。図7に粒子径分布を示した。

【0093】

製造例7 微小樹脂粒子含有O/W型エマルション2の製造

製造例1で得られたオキサゾリドン環を含有したアミン化エポキシ樹脂1及び製造例5で得られたブロックイソシアネート硬化剤1を固形分配合比75：25で均一に混合した後、エチレングリコールモノヘキシルエーテルを固形分に対して8.8%になる量を添加した。また別にアミン化エポキシ樹脂に対して中和率35.5%となる量の酢酸水と全樹脂固形分の10%に当たる量の微小架橋樹脂粒子1とを混合する。これをイオン交換水で希釈した後、先の樹脂混合物を加えW/O型エマルションを形成する。これに更にイオン交換水をゆっくりと加えて希釈し、相転換させO/W型エマルションを形成する。固形分が36.0%となるよう、減圧下でMIBKを除去することにより、微小樹脂粒子含有エマルションを得た。得られた微小樹脂粒子含有エマルションの不揮発分は36.1%、pH

は6.3、平均粒子径は85nmであった。前述のように粒子分布を測定すると単一のピークしか見られなかった。図8に粒子径分布を示した。

【0094】

比較製造例1 微小架橋樹脂粒子を別添加したエマルションの製造

製造例1で得られたオキサゾリドン環を含有したアミン化エポキシ樹脂1及び製造例5で得られたブロックイソシアネート硬化剤1を固形分配合比75：25で均一に混合した後、エチレングリコールモノヘキシルエーテルを固形分に対して8.8%になる量を添加した。更に酢酸水を加えて中和率35.5%となるように中和・攪拌しW/O型エマルションを形成する。次いで、イオン交換水をゆっくりと加えて希釈し、相転換させO/W型エマルションを形成する。固形分が36.0%となるよう、減圧下でMIBKを除去することにより、微小樹脂粒子を含有しないエマルションを得た。

ここに製造例3で製造した架橋樹脂粒子1を固形分に対して10%になる量を別添加した。得られたエマルションの不揮発分は36.1%、pHは6.3、平均粒子径は75nmであった。前述のように粒子分布を測定すると二つのピークが見られた。図9に粒子径分布を示した。

【0095】

比較製造例2 微小架橋樹脂粒子を添加しないエマルションの製造

製造例1で得られたオキサゾリドン環を含有したアミン化エポキシ樹脂1及び製造例5で得られたブロックイソシアネート硬化剤1を固形分配合比75：25で均一に混合した後、エチレングリコールモノヘキシルエーテルを固形分に対して8.8%になる量を添加した。更に酢酸水を加えて中和率35.5%となるように中和・攪拌しW/O型エマルションを形成する。次いで、イオン交換水をゆっくりと加えて希釈し、相転換させO/W型エマルションを形成する。固形分が36.0%となるよう、減圧下でMIBKを除去することにより、微小樹脂粒子を含有しないエマルションを得た。得られたエマルションの不揮発分は36.0%、pHは6.2、平均粒子径は75nmであった。前述のように粒子分布を測定すると単一のピークしか見られなかった。図10に粒子径分布を示した。

【0096】

実施例 1 ～ 2

＜微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルションの評価＞

（カチオン電着塗料の調製）

製造例 6 又は 7 で得られたカチオン性の微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルション 7 0 7 部、製造例 4 で得られた顔料分散ペースト 1 を 2 1 3 部、イオン交換水 1 4 7 0 部とを混合して、それぞれのカチオン電着塗料（実施例 1 ～ 2 に対応）を調製した。

【0 0 9 7】

〔評価〕

塗料評価は以下の方法に従い、その結果を表 1 に示した。

（塗装外観）

得られたカチオン電着塗料を、りん酸亜鉛処理鋼板に対して、焼付け後の膜厚が $20\mu\text{m}$ になるような電圧で電着塗装し、 160°C で 15 分間焼付けを行って硬化膜を得た。この塗膜の表面粗度（Ra）を、表面粗さ計サーフテストー 2 1 1（ミットヨ社製）を用いて、カットオフ 0.8 mm 及び走査長 4.0 mm の条件で測定した。

【0 0 9 8】

（エッジ防錆性）

りん酸亜鉛処理鋼板に代えて、10 cm の長さを有するカッターナイフの刃を用いた以外は、上記と同様の条件で電着及び焼き付けを行い、J I S Z 2 3 7 1 の耐塩水噴霧試験方法に準じて、 35°C で 168 時間試験を行った後の刃先部分の錆個数を数えた。

【0 0 9 9】

比較例 1 ～ 2

比較製造例 1 又は 2 で得られた樹脂エマルション 7 0 7 部、製造例 4 で得られた顔料分散ペースト 1 を 2 1 3 部、イオン交換水 1 4 7 0 部とを混合してそれぞれのカチオン電着塗料（比較例 1 ～ 2 に対応）を調製した。実施例と同じく評価結果を表 1 に示した。

【0 1 0 0】

【表 1】

	実施例		比較例	
	1	2	1	2
Ra値	0.25	0.22	0.58	0.25
サビ個数	5個	6個	40個	35個

【0101】

表 1 から、微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルジョンを含有するカチオン電着塗料（実施例 1～2）を用いた場合に得られる塗膜は、エッジ部の防錆性を向上させるとともに塗膜外観を低下させることがなかった。これに対し、微小架橋樹脂粒子を別添加したエマルジョンを含有するカチオン電着塗料（比較例 1）を用いて得られる塗膜は、エッジ部の防錆性と塗膜外観とが共に劣るものであった。また、微小架橋樹脂粒子を添加しないエマルジョンを含有するカチオン電着塗料（比較例 2）を用いて得られる塗膜は、エッジ部の防錆性が劣るものであった。

【0102】

【発明の効果】

本発明の内部架橋した微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルジョンは、カチオン性基を有するエポキシ樹脂（A）、ブロックイソシアネート（B1）及び／又はメラミン樹脂（B2）、並びに、粒子径 0.01～0.2 μm の内部架橋した微小樹脂粒子（C）からなるものであって、上記内部架橋した微小樹脂粒子（C）は、油相中に分散しているものであるため、特にカチオン電着塗料組成物に使用した場合に、電着塗装によって形成された塗膜を加熱によって硬化させる際の流動性を制御することができる。これによって、エッジカバー性に優れ、エッジ部の防錆性に優れた塗膜を形成することができる。また、塗膜の平滑性にも優れ、油はじきを抑制することができ、浴安定性、電着特性、塗膜の耐水性等にも優れたカチオン電着塗料組成物が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の内部架橋した微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルジョンの一例を示す図である。

【図 2】 従来の内部架橋した微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルジョンの一例を

示す図である。

【図 3】 本発明の内部架橋した微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルションの製造方法の一例を示す図である。

【図 4】 本発明の内部架橋した微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルションの製造方法の一例を示す図である。

【図 5】 W/O 型エマルション (Y) の製造方法の一例を示す図である。

【図 6】 W/O 型エマルション (Y) の製造方法の一例を示す図である。

【図 7】 製造例 6 で得られた微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルションの粒子径分布を示す図である。

【図 8】 製造例 7 で得られた微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルションの粒子径分布を示す図である。

【図 9】 比較製造例 1 で得られた微小架橋樹脂粒子を別添加したエマルションの粒子径分布を示す図である。

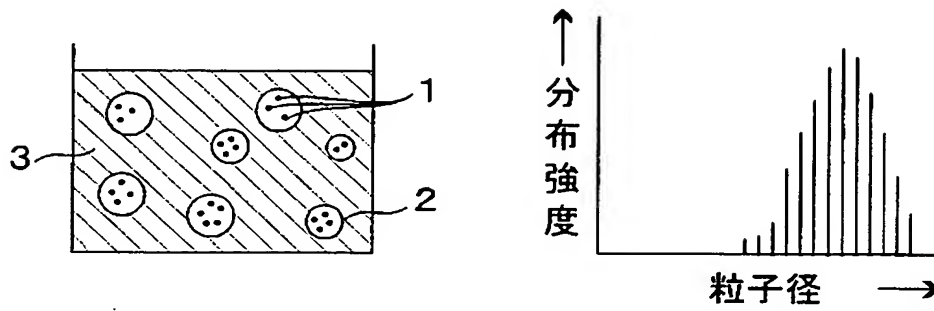
【図 10】 比較製造例 2 で得られた微小架橋樹脂粒子を添加しないエマルションの粒子径分布を示す図である。

【符号の説明】

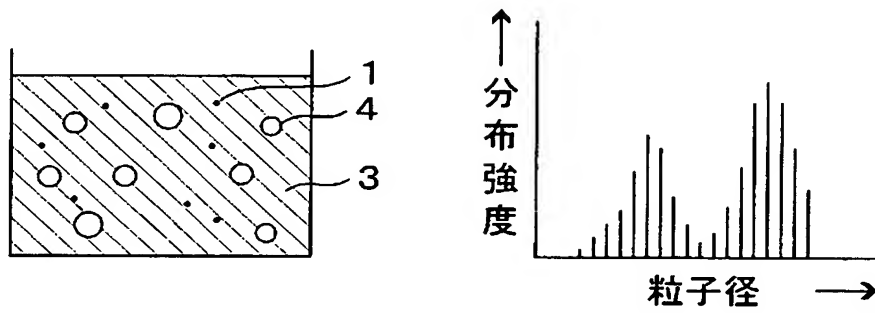
1. 内部架橋した微小樹脂粒子 (C)
2. 内部架橋した微小樹脂粒子 (C) が油相中に分散した樹脂エマルション粒子
3. 水相
4. 微小樹脂粒子 (C) を含有しない樹脂エマルション粒子
5. 樹脂からなる W/O 型エマルションの分散媒
6. 水性媒体からなる W/O 型エマルションの分散質

【書類名】 図面

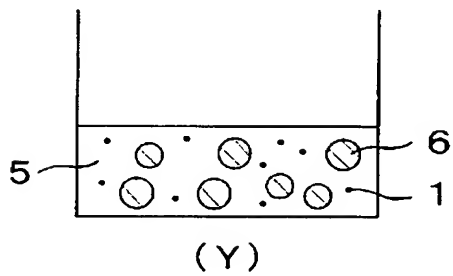
【図 1】



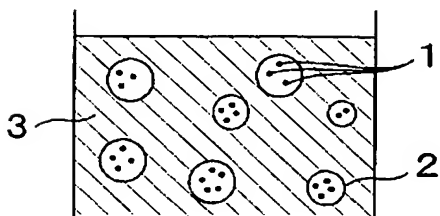
【図 2】



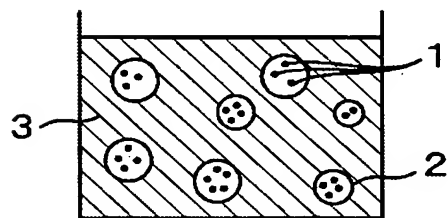
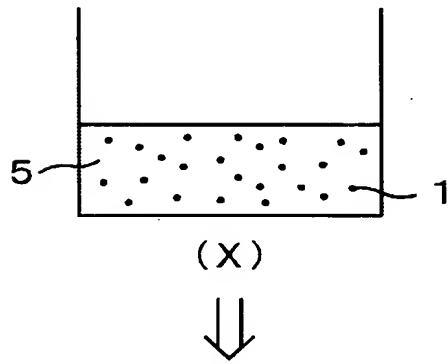
【図 3】



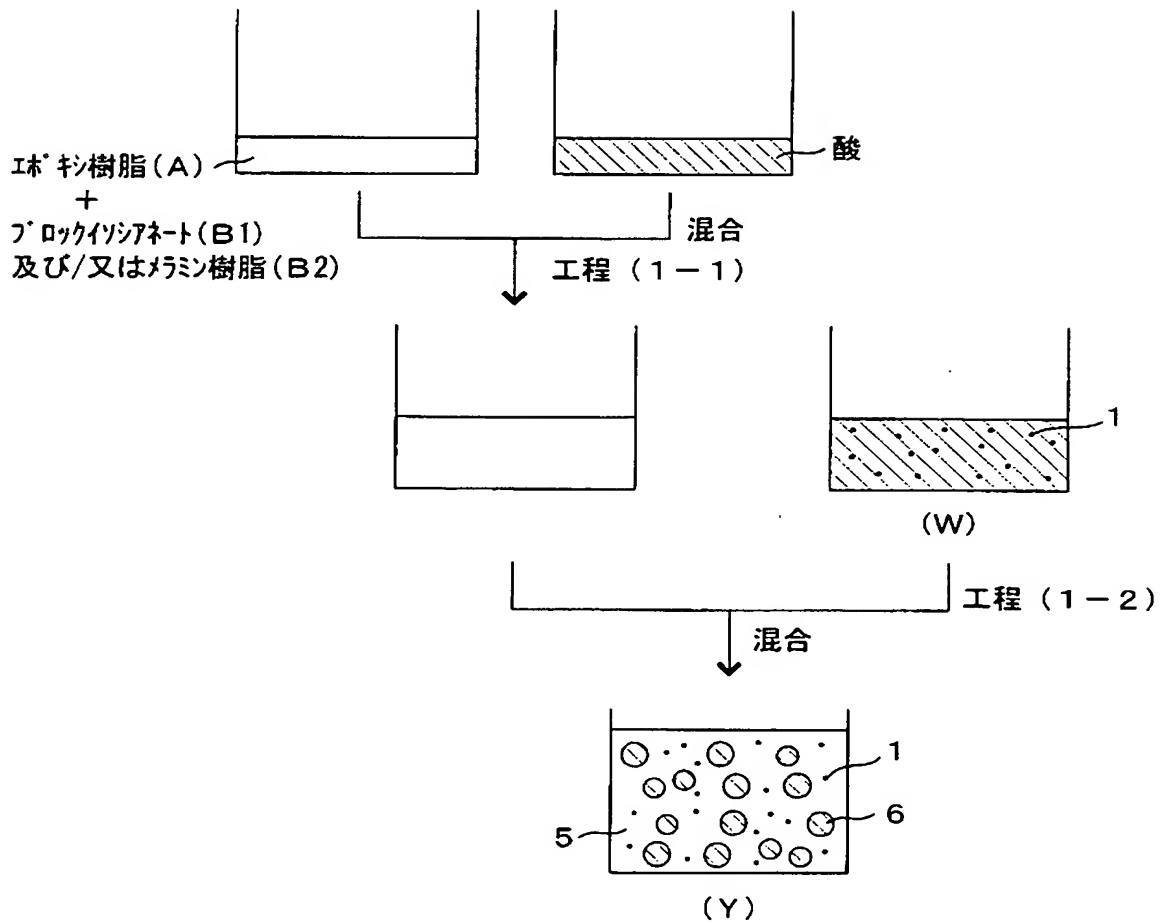
相転換



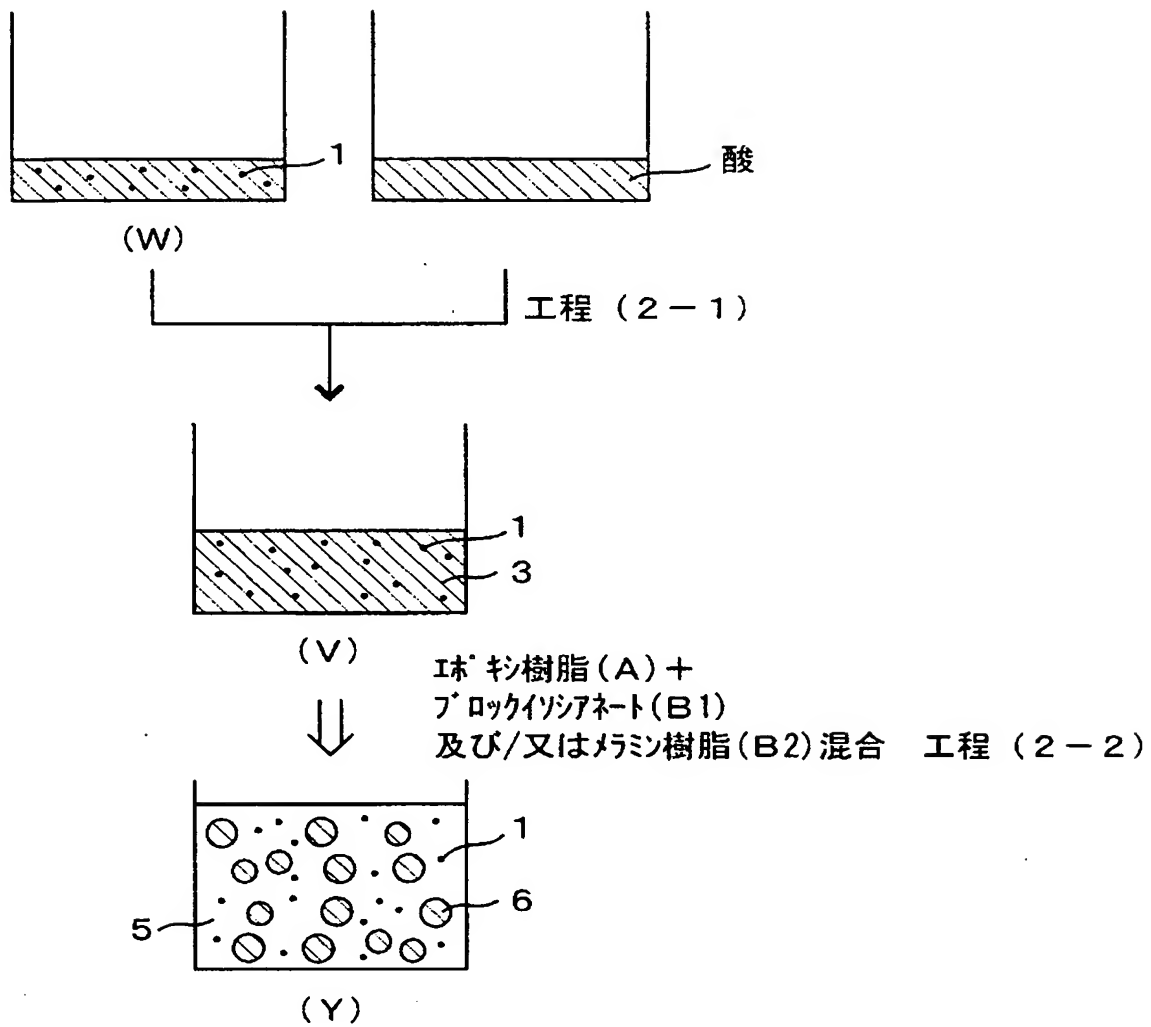
【図 4】



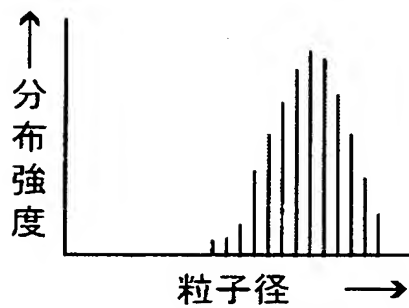
【図 5】



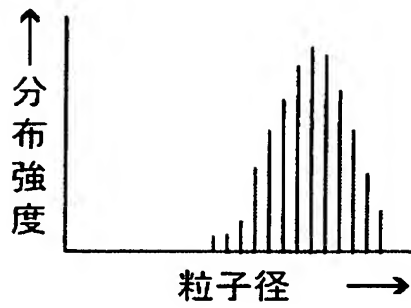
【図 6】



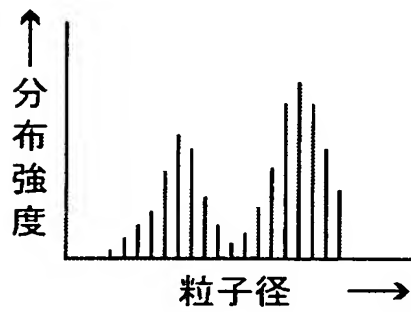
【図 7】



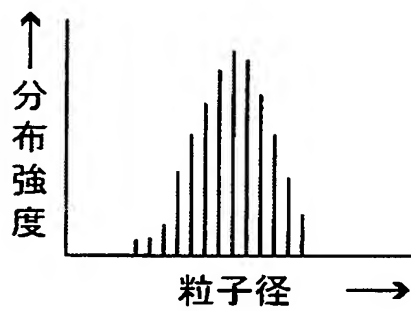
【図 8】



【図 9】



【図 10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 安定性が高く、カチオン電着塗料として好適に用いることができる内部架橋した微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルション、及び、エッジ部での防錆性、塗膜の平滑性に優れ、油はじきを抑制する塗膜を得ることができ、浴安定性、電着特性、塗膜の耐水性等にも優れたカチオン電着塗料組成物を提供する。

【解決手段】 カチオン性基を有するエポキシ樹脂（A）、ブロックイソシアネート（B 1）及び／又はメラミン樹脂（B 2）、並びに、粒子径 0. 0 1 ～ 0. 2 μ m の内部架橋した微小樹脂粒子（C）からなる内部架橋した微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルションであって、上記内部架橋した微小樹脂粒子（C）は、油相中に分散しているものである内部架橋した微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルション。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 8 3 5 5 3
受付番号	5 0 3 0 0 4 8 4 3 7 1
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0 0 9 3
作成日	平成 1 5 年 3 月 2 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 3月25日

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 8 3 5 5 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 2 3 0 0 5 4]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 6 日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市北区大淀北 2 丁目 1 番 2 号
氏 名	日本ペイント株式会社